

PbS, CdSe 二層蒸着膜の光電特性

山 口 勝 也*

Photoelectrical Properties of PbS-CdSe Double Layer Vapour Deposit Film

Katsuya YAMAGUCHI

Abstract

The evaporation temperatures of PbS and CdSe in a vacuum of 5×10^{-5} mmHg were obtained experimentally, they are 650°C and 700°C respectively.

Spectral responses of PbS-CdSe double layer vapour deposit cells and PbS-CdSe mixed vapour deposit cells were obtained experimentally.

In the case of PbS-CdSe mixed vapour deposit cells, the spectral response when a monochromatic light falls on the surface of the cell agrees with the spectral response when the monochromatic light falls on the back of the cell.

This may be the evidence of no stratiform distribution of PbS and CdSe in mixed vapour deposit cells.

In the case of double layer vapour deposit cells, the spectral response in a near infrared region is improved when the monochromatic light falls on the PbS layer while the spectral response in the visible region is improved when the monochromatic light falls on the CdSe layer.

When a PbS layer is vapor deposited firstly, it should be covered by a CdSe layer which will be vapour deposited secondly, so the PbS layer can not be oxidized sufficiently through heating treatment and the photoelectrical sensitivity of the PbS layer is low.

When a PbS layer is vapour deposited secondly on a CdSe layer, the PbS layer is enough oxidized and the photoelectrical sensitivity of the PbS layer is high.

In the case of PbS-CdSe mixed vapour deposit cells, there is some difference between the spectral response when the substrate used is a frosted glass plate and the spectral response when the substrate used is a plane glass plate.

The cause of this difference may be a difference in the oxidation degree of PbS micro-crystals due to the layer structure.

The model of PbS-CdSe mixed vapour deposit layer is proposed and the results of an aging test of the photoelectrical sensitivity of PbS-CdSe mixed vapour deposit cells and PbS-CdSe double layer vapour deposit cells are presented.

1. 緒 言

筆者は先にPbSとCdSeの混合蒸着膜の光起電力特性について報告したが¹⁾, PbSとCdSeの融点はそれぞれ 1114°C ²⁾と 1350°C であるので混合蒸着を行なう場合両者の蒸発温度が相異なることが考えられ, その結

果蒸着膜の中にPbSとCdSeの層状分布を生じ膜の表側から光が入射した場合と裏側から光が入射した場合とで分光感度特性が相異なるのではないかという疑問を生ずる. 筆者はこれを解決するために混合蒸着膜とPbSおよびCdSeを別々に蒸着して二層膜を形成させたものについて分光感度特性を測定し, さらに両者の

* 応用物理学教室

光電感度の経時変化特性もしらべたので以下それについて報告する。

2. PbSおよびCdSeの蒸発温度の測定

PbSおよびCdSeの蒸発温度測定の様相をFig. 1に示す。アルメル・クロメル熱電対の先端部はモリブデン・ボートに接触してボートの温度を測定出来るようにしてある。約10mgのPbSまたはCdSe粉末をボートに入れて蒸着試料とし、排気して蒸着試料のガス出しを行ない、真空度を 5×10^{-5} mmHgに保ちながら徐々にボート電流を増加させ、ボートの上方に斜めに支持した透明ガラス板を透してベル・ジャー外壁に貼り

つけた白紙を見ていると、蒸着試料が蒸発を開始して透明ガラス板に附着し始めるのを容易に眼で認めることが出来る。このようにして真空度 5×10^{-5} mmHgにてPbSおよびCdSe蒸発を開始するときのボート温度を測定したところPbSでは 650°C 、CdSeでは 700°C であつた。つまり両者の蒸発開始温度の差は約 50°C にすぎないことが知られた。

3. 測定試料の製作

PbSとCdSeを重量比1対1で混合したものを蒸着試料として混合蒸着したものと、PbSとCdSeを別々に二層蒸着したものを製作した。蒸着下地はすりガラスのすり面と透明平滑ガラス面の二種類とした。

加熱処理はすべての試料に対して100V、500Wの電熱器とアスベスト網を用い、空気雰囲気 340°C で10分間とした。この加熱処理を行なつたところ蒸着下地にすりガラスのすり面を用いPbSを先に蒸着し、あとからCdSeを蒸着した試料では膜が破壊してしまつた。また下地に透明平滑ガラスを用いた場合CdSeを先に蒸着し、あとからPbSを蒸着した試料ではやはり加熱処理により膜が破壊した。Tab. 1に実験に用いた測定試料をまとめて示す。二層蒸着を行なう場合蒸着ボートを二箇用いて連続蒸着することはせず、まず一種類の蒸着試料を蒸着し、つぎにベル・ジャーを去り蒸着ボートを取り換えて他の一種類の蒸

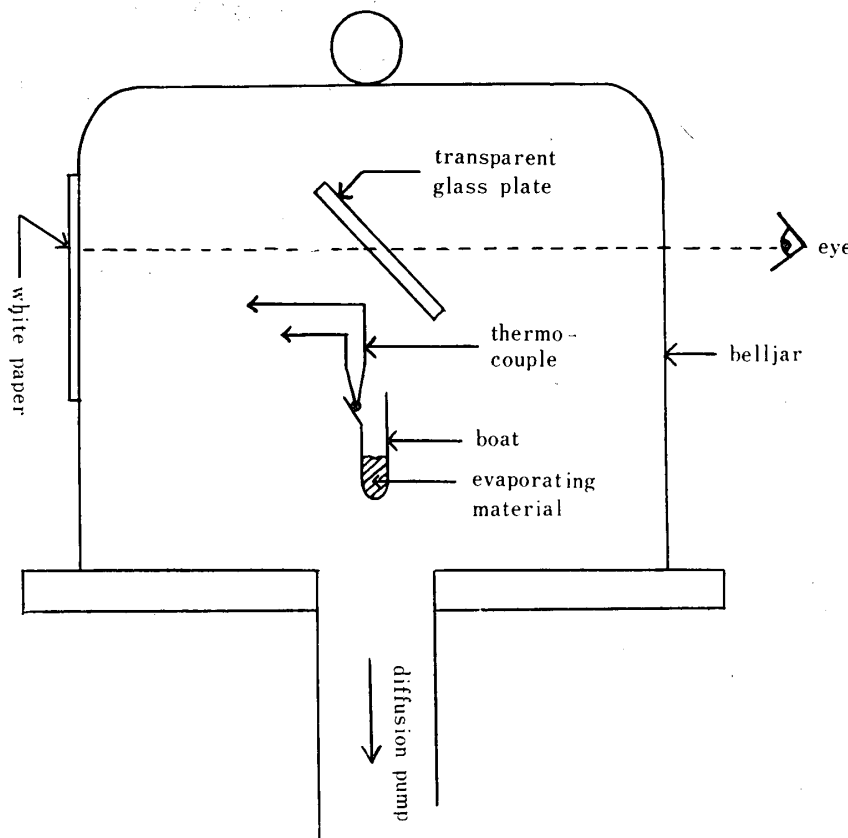


Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 Specimens

試料名	膜の種類	膜厚 (μ)	蒸着下地	動作の種類	蒸着順序
MP-7	混合蒸着膜	0.53	平滑ガラス	光導電	
DP-3	二層蒸着膜	PbS層 0.31 CdSe層 0.39	平滑ガラス	光導電	(1) PbS (2) CdSe
MF-17	混合蒸着膜	0.61	すりガラス	光起電力	
DF-4	二層蒸着膜	PbS層 0.37 CdSe層 0.45	すりガラス	光起電力	(1) CdSe (2) PbS

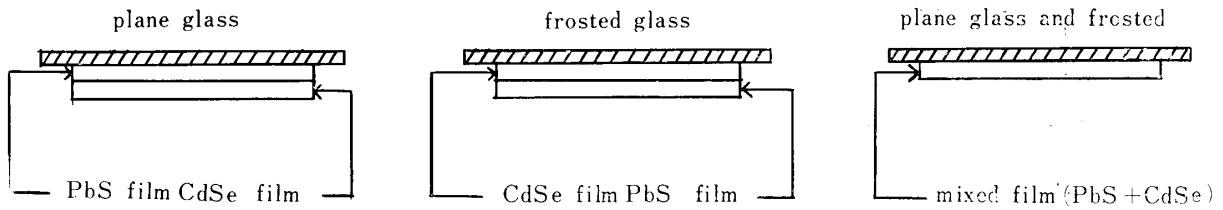


Fig. 2 Schematic models for the film structure

着試料を蒸着した。Fig. 2に測定試料の膜構成を模式的に示す。試料膜の膜厚の測定は直示天秤を用いて秤量法により行ない、二層を形成する各膜の(比重)×(膜厚)の値が成るべく接近しているものを選んで測定試料とした。

測定試料の形状、寸法は何れも25mm×10mmの矩形とし、矩形の短い二辺の部分の膜面にシルバー・ペーストでビニールセメダイン(商品名ビニール用セメダイン、セメダイン株式会社製)をうすく塗布した。

4. 分光感度特性

水晶分光器と東亜電波製AD-6型マイクロ・ボルトメーター(光起電力セルに対して)およびタケダ理研TR-6型マイクロ・マイクロ・アンメーター(光導電セルに対して)を使用して各試料セルの分光感度

特性を測定した。

単色光を各試料セルの表側(ビニール・セメダインを塗布してある側)から入射させた場合と裏側から入射させた場合について分光感度特性を測定して両者を比較した。

Fig. 3にMP-7の分光感度特性を示す。表面から単色光を入射させた場合と裏面から単色光を入射させた場合の分光特性はほぼ同じであることがわかる。

Fig. 4にDP-3の分光感度特性を示す。セルの裏側(PbS膜の側)から単色光が入射した場合、セルの表側(CdSe膜の側)から単色光が入射した場合にくらべて感度が長波長側に伸びていることがわかる。

Fig. 5にMF-17の分光感度特性を示す。表面から入射した場合と裏面から入射した場合とは、差はほとんど見られないのがわかる。

Fig. 6にDF-4の分光感度特性を示す。表面から

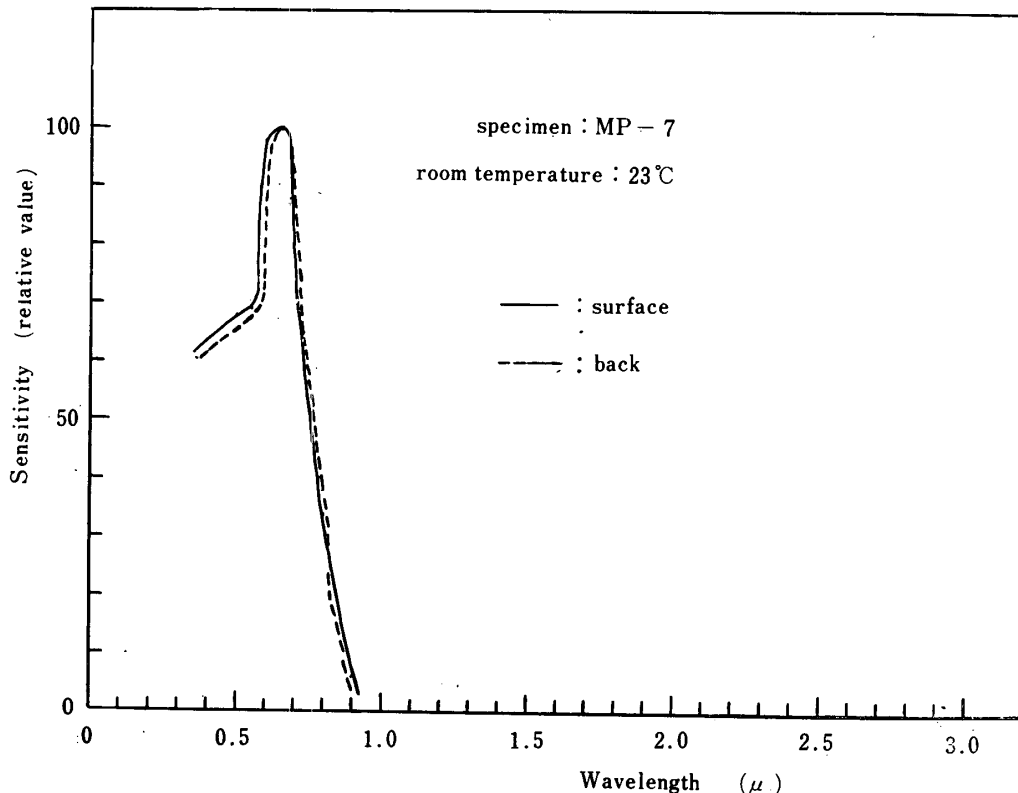


Fig. 3 Spectral response (1)

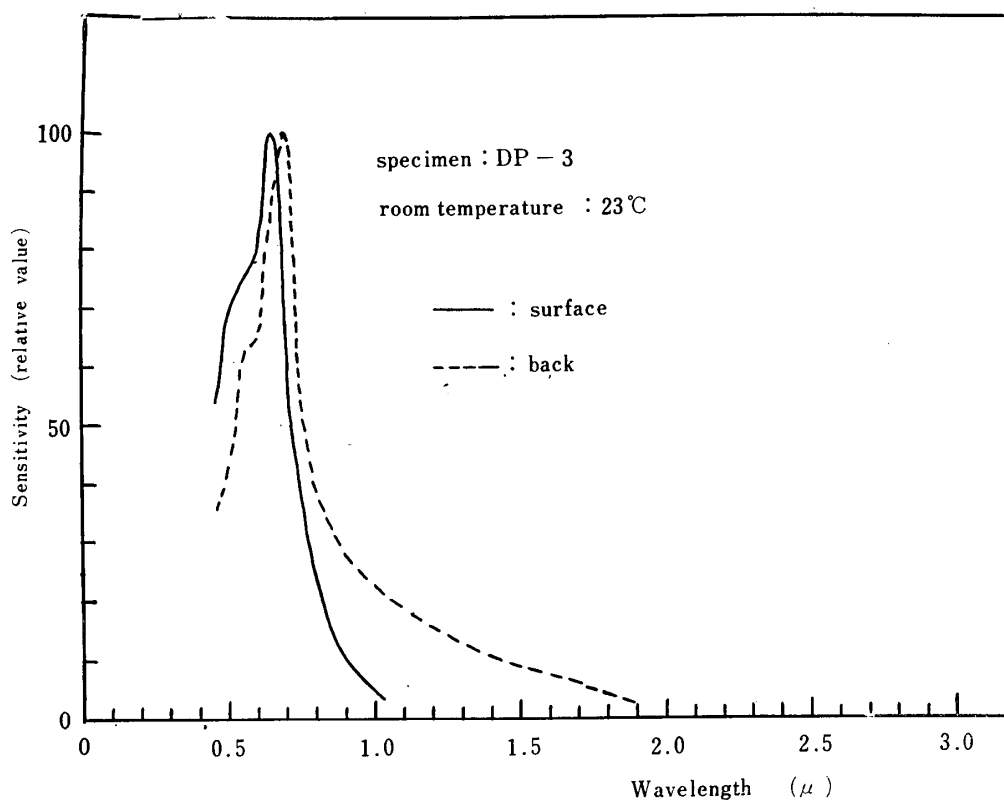


Fig. 4 Spectral response (2)

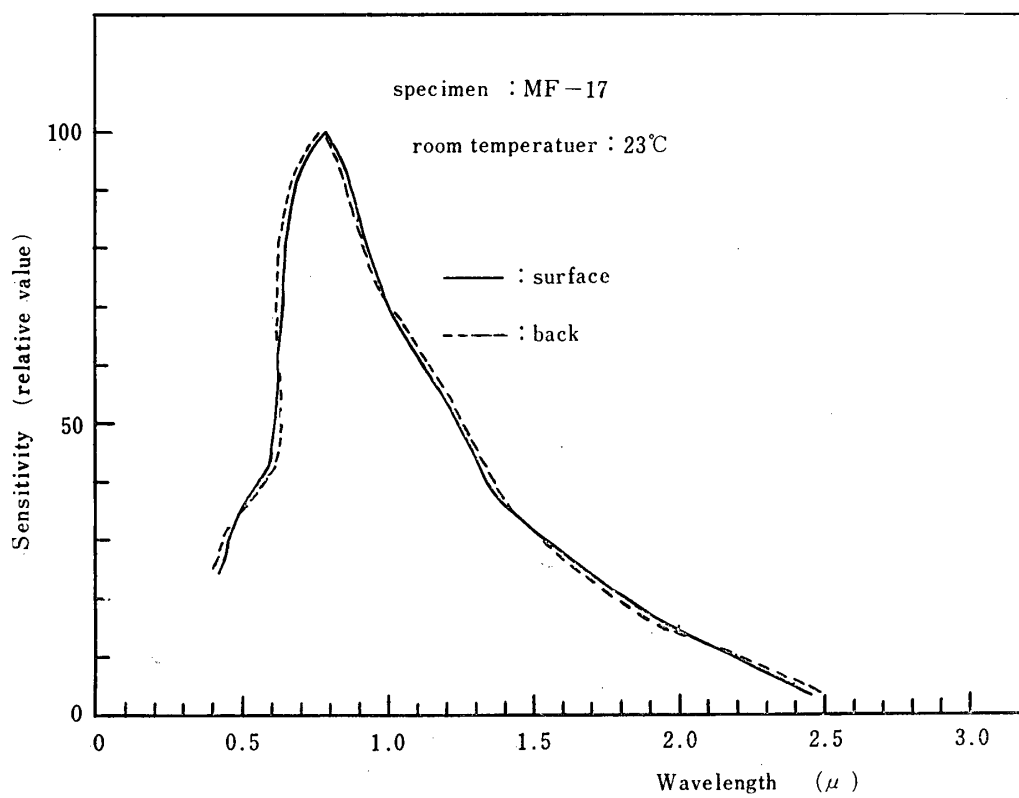


Fig. 5 Spectral response (3)

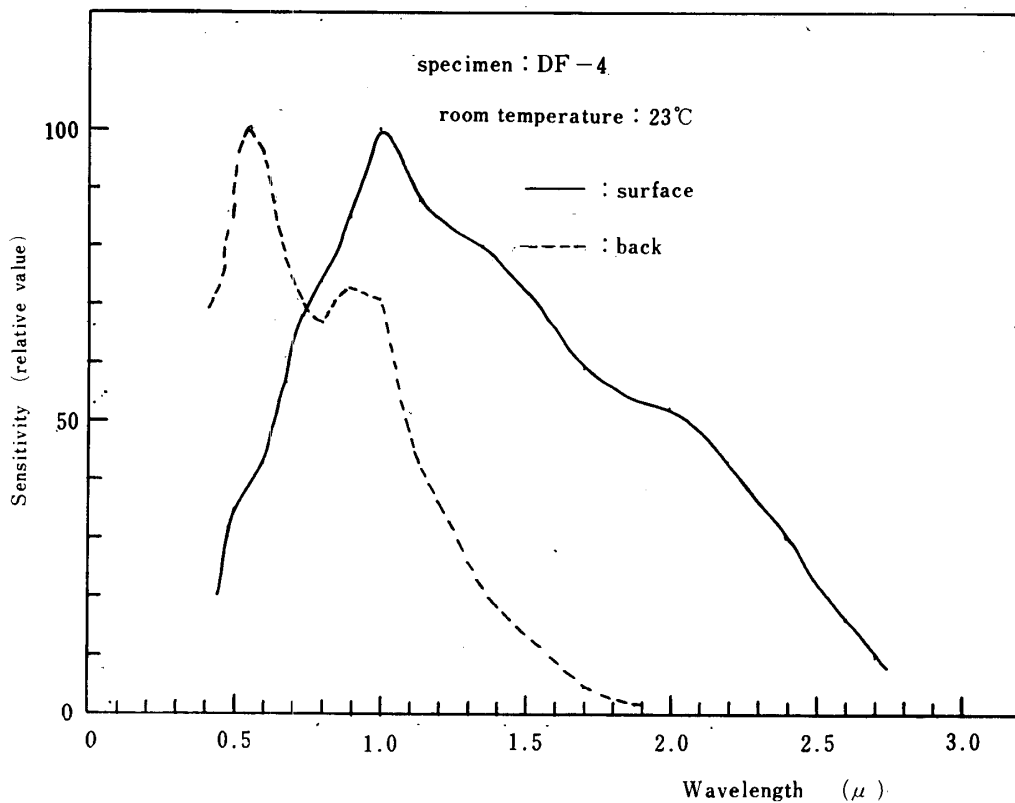


Fig. 6 Spectral response (4)

の場合と裏面からの場合とで長波長側の感度が著しく相違している。表側 (PbSの側) から入射した場合、最大感度をあたえる波長は 1μ で 2μ より長波長側でも感度を有するが、裏側 (CdSe膜の側) から入射した場合、最大感度をあたえる波長は 0.55μ でほぼ 1.7μ が感度の限界である。

混合蒸着の場合、つまり MP-7 と MF-17 をくらべてみると、MP-7 の最大感度をあたえる波長は 0.65μ 、MF-17 のそれは 0.8μ で MP-7 は長波長側限界がほぼ 0.9μ であるが MF-17 は 2μ を超えてもまだ感度を有している。

MP-7 と MF-17 はともに混合蒸着セルであり、蒸着下地が平滑ガラスであるかすりガラスであるかの点がちがうだけである。結局 PbS と CdSe の混合重量比 1 対 1 の混合蒸着膜では蒸着下地が平滑ガラスの場合とすりガラスの場合とで分感光度特性が異なり、後者は前者よりも長波長側の感度がすぐれていることが知られた。

5. 経時変化特性

各試料セルの電球テスト成績 (光起電力セルに対しては光起電力セルに対する電球テスト⁴⁾を行なつて得た成績、光導電力セルに対しては光導電セルに対する

電球テスト⁵⁾を行なつて得た成績)の経時変化の様子を Fig. 7 に示す。経時変化観察期間 (製作後一箇月間) 中各試料セルはデシケータ等に収容せず研究室の実験机上に放置した。

Fig. 7 から明らかなように混合蒸着セルは二層蒸着セルにくらべて安定していることがわかる。

6. 考 察

真空度 5×10^{-5} mmHg にて PbS と CdSe の蒸発温度はそれぞれ 650°C と 700°C で両者の差はわずかなものであることが知られた。

混合蒸着セルの場合 (MP-7 と MF-17) 各セルの表面から単色光を入射させた場合の分光感度特性と、裏面から単色光を入射させた場合の分光感度特性の間に有意の差は見出されない。だがこれは混合蒸着膜において PbS と CdSe が各々の蒸発温度の相違に起因する層状分布をしていないことを示すものと考えられる。

二層蒸着セルの場合 (PP-3 と MF-4) 各セルの表面から単色光を入射させた場合の分光感度特性と裏面から単色光を入射させた場合の分光感度特性の間には明らかに差が認められる。つまり PbS 膜側から単色光が入射した場合には 1μ より長波長の近赤外領域

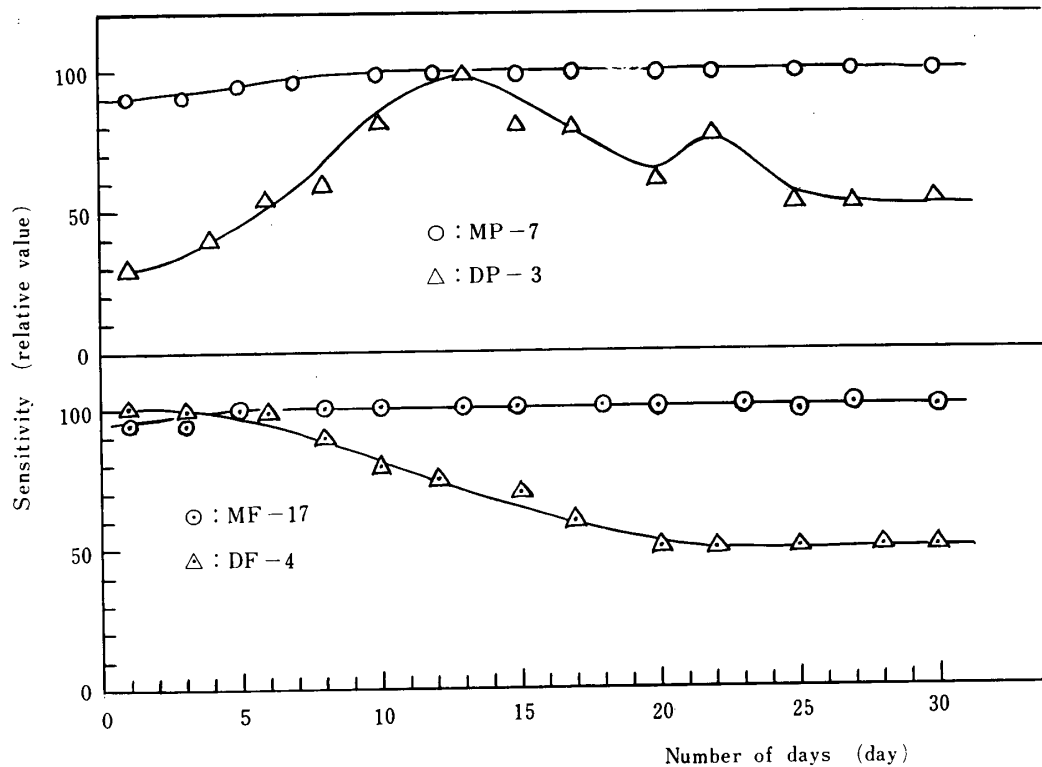


Fig. 7 Aging characteristics

の感度が良くなり、逆に CdSe 側から単色光が入射した場合には可視部の感度が良くなっている。ただしこの傾向は DP-3 の場合と DF-4 の場合とで異なり、DF-4 の方が DP-3 よりも傾向が強いことが知られた。

DP-3 と DF-4 の間にこのような差が生ずるのは二層膜の場合、最初に蒸着された膜は二番目に蒸着された膜によつて被覆されるので、二番目に蒸着されたときよりも加熱処理による酸化が行なわれにくくなるのが原因ではないかと思われる。つまり DP-3 の近赤外部の感度が伸びないのは DP-3 の場合、PbS 膜が最初に蒸着されているため PbS の酸化が充分に行なわれないので PbS 膜の感度が良くなっていないためであり、DF-4 の近赤外部の感度が良いのは DF-4 の場合、PbS 膜が二番目に蒸着されているので酸化が充分に行なわれて PbS 膜の感度が良くなっているためであると考えられる。また混合蒸着セル (MP-7 と MF-17) において蒸着下地がすりガラスの場合と平滑ガラスの場合とで分光感度特性が異なるが、これも混合蒸着膜中における PbS 粒子の酸化の程度の差に起因するものとして以下述べる。

一般に PbS 膜中の PbS 微結晶粒子の直径は 0.1μ 前後⁶⁾であることが知られているが、本研究に使用した堺化学工業株式会社製 CdSe の微結晶粒子の直径は同社

から CdSe 試料に同封されて来た資料によればやはり 0.1μ 内外である。そこで混合蒸着された膜には前に述べたごとく PbS と CdSe の層状分布がないものとするれば、平滑ガラス面上に混合蒸着された膜の模型として Fig. 8(a) に示すようなもの考えることが出来る。

一方すりガラスのすり面上に混合蒸着された膜の模型として Fig. 8(b) に示すようなものが考えられるのではないかと思われる。つまり凸部の頂上付近では粒子と粒子の間に隙間が生じ易いので下の層の PbS 粒子も良く酸化されることになり、したがつて平滑ガラスの面上に混合蒸着された場合よりも酸化の程度が進んだ粒子をより多くもつことになるが、これは結局光電感度のより良い PbS 粒子をより多くもつことであるから近赤外部の感度が良くなるわけである。

最後に CdSe 膜と下地との接着性について述べる。

前に述べたごとく蒸着下地に平滑ガラスを用いた場合、まず CdSe を蒸着しつぎに PbS を蒸着した試料は加熱処理により膜が破壊した。また CdSe のみを平滑ガラス面とすりガラスのすり面に蒸着し、 340°C 空気雰囲気中で 10 分間加熱処理してみると平滑ガラス面に蒸着された CdSe の膜は縮緬状になつて破壊してしまつたが、すりガラスのすり面に蒸着した方は破壊しなかつた。以上の事柄から考えて蒸着下地にガラスを用いる場合、平滑面よりもすり面の方が CdSe 蒸着膜との

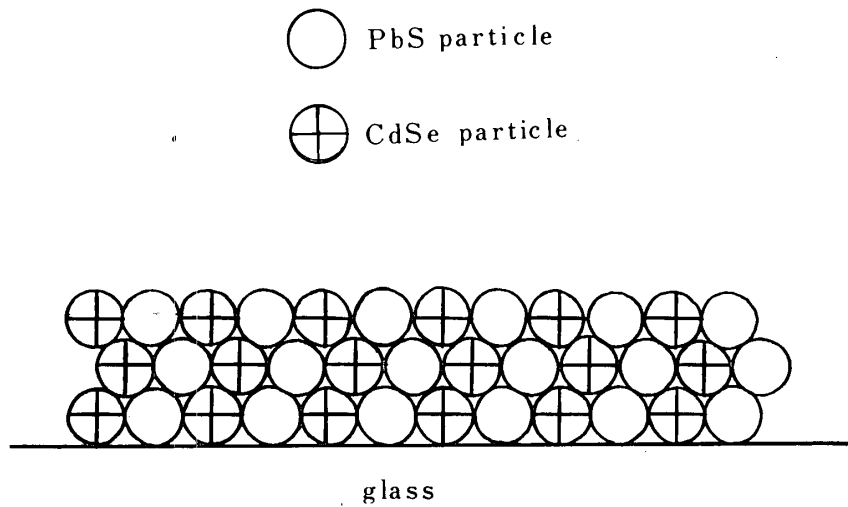


Fig. 8 (a) Schematic model for the mixed film on a plane glass plate

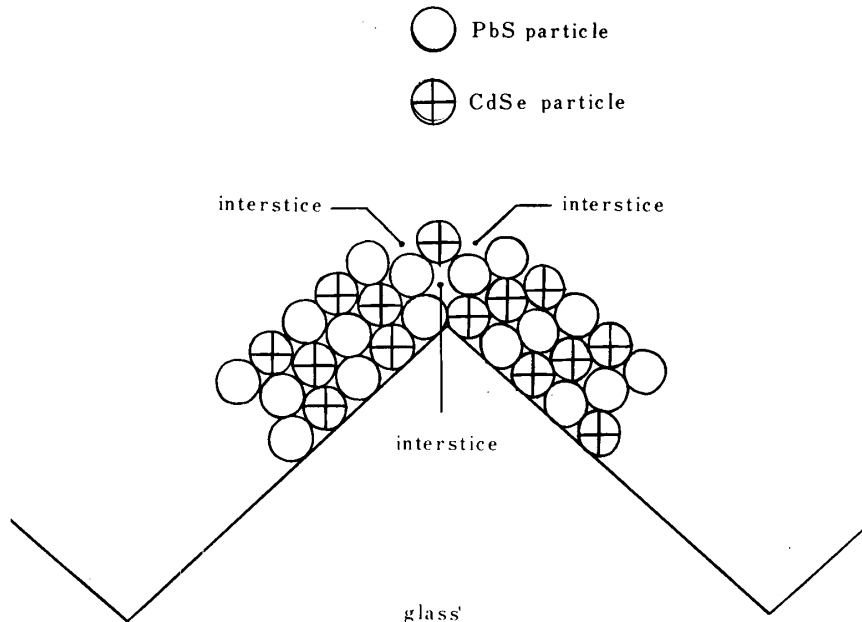


Fig. 8 (b) Schematic model for the mixed film on a frosted glass plate

接着性が良いと考えて差支えないと思う。

7. 結 言

PbS, CdSeの真空度 5×10^{-5} mmHg における蒸発温度を測定し、また両者の二層蒸着膜および混合蒸着膜の光電特性を測定して比較検討したが得られた結果をまとめて列記すれば以下のごとくである。

(1) 真空度 5×10^{-5} mmHg においてPbSおよびCdSeの蒸発温度はそれぞれ650°C, 700°Cであつた。

(2) 混合蒸着セルの場合、セルの表面から単色光を入射させたときの分光感度特性と裏面から単色光を入射させたときの分光感度特性の間に有意の差は認めら

れなかつた。

(3) したがつて混合蒸着膜において、PbSとCdSeは各々の蒸発温度が異なることに起因する層状分布をしていないものと考えられる。

(4) 二層蒸着セルの場合PbS側から単色光が入射した場合には近赤外領域の感度が良く、CdSe側から単色光が入射した場合には可視部の感度が良くなる傾向を示した。

(5) この傾向はPbS膜とCdSe膜の蒸着順序により差を生じたが、その原因は主として蒸着順序のいかんにより生じたPbS膜の酸化の程度の差にもとづくPbS膜の光電感度の高低であると考えられる。

(6) 混合蒸着セルにおいて蒸着下地がすりガラスの場合と平滑ガラスの場合とで分光感度特性が異なるが、この原因は主として両者の膜構造の相違に起因するPbS粒子の酸化の程度の差であると考えられる。

(7) 蒸着下地にガラスを用いる場合、平滑面よりもすり面の方がCdSe蒸着膜との接着性が良い。

(8) 二層蒸着セルは混合蒸着セルよりもその光電感度の経時劣化が著しい。

参 考 文 献

- 1) 山口勝也：山口大学工学部研究報告, 18 (1967) (投稿中)
- 2) 犬塚・高林：半導体材料と単結晶の製造 11 (昭40)
- 3) 犬塚・高林：半導体材料と単結晶の製造 11 (昭40)
- 4) 山口勝也：山口大学工学部研究報告, 18 (1967) (投稿中)
- 5) 山口勝也：照学誌, 49, 247 (1965)
- 6) 宮地・竹谷・三橋：固体電子工学 215 (昭34)

(昭和42年2月3日受理)